

POROUS SINTERED COMPACT AND SOLID ELECTROLYTIC TYPE FUEL CELL

Patent number: JP6287048
Publication date: 1994-10-11
Inventor: Soma Takao; others: 04
Applicant: NGK INSULATORS LTD
Classification:
- **international:** C04B35/00; C04B35/50; C04B38/00; H01M4/86
- **european:**
Application number: JP19930049314 19930310
Priority number(s):

Abstract of JP6287048

PURPOSE: To provide a porous sintered compact composed of lanthanum manganite prepared by doping A site with calcium or strontium with stability.

CONSTITUTION: A porous sintered compact comprises a lanthanum manganite wherein the lanthanum atom of A site is partially replaced with calcium and the amount of calcium replaced is 25%<--<=35% and has <=0.01% dimensional shrinkage per heat cycle caused by heat cycle between room temperature and 1,000 deg.C. A porous sintered compact comprises a lanthanum manganite wherein the lanthanum atom of A site is partially replaced with strontium and the amount of strontium replaced is 20%<--<=40% and has <=0.01% dimensional shrinkage per heat cycle caused by heat cycle between room temperature and 1,000 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287048

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

| | | | | |
|--|-------------------|-------------------|----------|--------|
| (51)Int.Cl ⁵ C 0 4 B 35/00 35/50 38/00 H 0 1 M 4/86 | 識別記号 J 8924-4G | 府内整理番号 3 0 3 Z | F I T | 技術表示箇所 |
|--|-------------------|-------------------|----------|--------|

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全7頁)

| | | | | |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| (21)出願番号 特願平5-49314 | (22)出願日 平成5年(1993)3月10日 | (31)優先権主張番号 特願平4-275954 | (32)優先日 平4(1992)10月14日 | (33)優先権主張国 日本 (JP) |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|

| | | | | |
|---|--|---------------------------------------|---|----------------------------|
| (71)出願人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 | (72)発明者 相馬 隆雄 愛知県西加茂郡三好町大字福谷字吉良戸30番地の1 | (72)発明者 高橋 知典 愛知県知多市新舞子字北畠151番地 | (72)発明者 川崎 真司 愛知県名古屋市緑区ほら貝1丁目30番地 日本ガイシほら貝社宅A棟305号 | (74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名) |
|---|--|---------------------------------------|---|----------------------------|

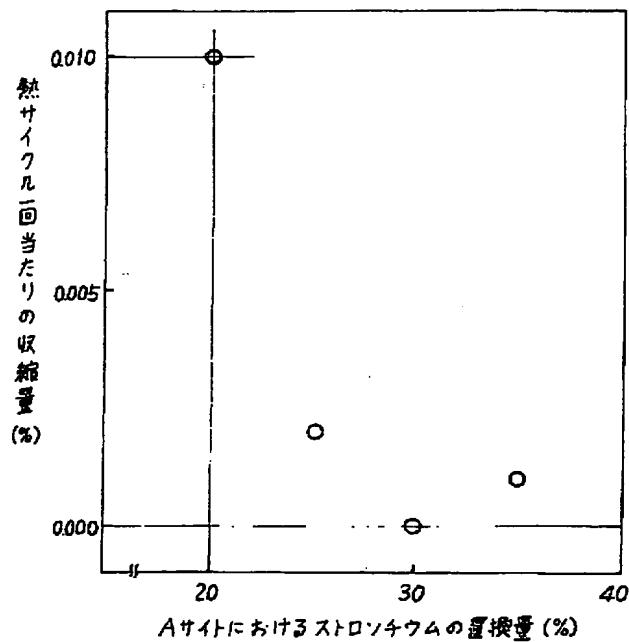
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質焼結体及び固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 Aサイトにカルシウム又はストロンチウムをドープしたランタンマンガナイトからなる多孔質焼結体に安定性を与えることである。

【構成】 Aサイトのランタン原子の一部がカルシウムによって置換され、カルシウムの置換量がAサイトの25%以上、35%以下であるランタンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温と1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体を提供する。また、Aサイトのランタン原子の一部がストロンチウムによって置換され、ストロンチウムの置換量がAサイトの20%以上、40%以下であるランタンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温と1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Aサイトのラントン原子の一部がカルシウムによって置換され、カルシウムの置換量がAサイトの25%以上、35%以下であるラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温と1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体。

【請求項2】 気孔率が5%以上、40%以下である、請求項1記載の多孔質焼結体。

【請求項3】 900°Cと1000°Cとの間の昇温時及び降温時における熱膨張係数の変化が2%以下であることを特徴とする、請求項1記載の多孔質焼結体。

【請求項4】 請求項1記載の多孔質焼結体によって空気極が形成されていることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記空気極が支持体としても機能している、請求項4記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記空気極が円筒型である、請求項5記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 Aサイトのラントン原子の一部がストロンチウムによって置換され、ストロンチウムの置換量がAサイトの20%以上、40%以下であるラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温と1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体。

【請求項8】 気孔率が5%以上、40%以下である、請求項7記載の多孔質焼結体。

【請求項9】 請求項7記載の多孔質焼結体によって空気極が形成されていることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項10】 前記空気極が支持体としても機能している、請求項9記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項11】 前記空気極が円筒型である、請求項10記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質焼結体及びこれを空気極材料として用いた固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体電解質型燃料電池(SOFC)は、1000°Cの高温で作動するため電極反応が極めて活発で、高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネルギー変換効率が他の燃料電池にくらべて著しく高い。更に、構造材は全て固体から構成されるため、安定かつ長寿命である。

【0003】 SOFCの開発事業においては、高温で安定な材料の探索が重要である。SOFCの空気極材料としては、現在、ラントンマンガナイト焼結体が有望と見られて

る(エネルギー総合工学、13, 2, 52~68頁、1990年)。こうしたラントンマンガナイト焼結体においては、ほぼ化学量論的組成のものやAサイト(ラントン部位)が一部欠損した組成のもの(マンガンリッチな組成)も知られている。また、Aサイトが一部欠損した組成のラントンマンガナイト焼結体は、室温から1000°Cへと温度が上昇すると、重量が減少することが報告されている(J. Electrochem. Soc. 138, 5, 1519~1523頁、1991年)。この場合は、800°C近辺から焼結体の重量が減少し始めている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 特に、AサイトにCa, Srをドープしたラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体が、自己支持型の空気極管を含む空気極の材料として有望視されている。ところが、こうした多孔質焼結体について、次の問題があることを、本発明者が初めて発見した。

【0005】 即ち、SOFCの発電温度である900~1100°Cの温度と、室温~600°Cの温度との間で加熱-冷却サイクルをかけると、上記の多孔質焼結体からなる空気極管と、単電池の他の構成材料との間でクラックが発生し、単電池の破壊が生ずることが判明した。しかも、この単電池を1000°Cで長時間動作させても、このようなクラックは全く発生しなかった。従って、この現象は、上記の多孔質焼結体の焼成収縮によるものではなく、上記の熱サイクルによる寸法変化に起因するものと考えられた。

【0006】 本発明の課題は、上記の熱サイクルに対する安定性をラントンマンガナイト多孔質焼結体に付与することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、Aサイトのラントン原子の一部がカルシウムによって置換され、カルシウムの置換量がAサイトの25%以上、35%以下であるラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温~600°Cと1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体に係るものである。

【0008】 また、本発明は、Aサイトのラントン原子の一部がストロンチウムによって置換され、ストロンチウムの置換量がAサイトの20%以上、40%以下であるラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体であって、室温~600°Cと1000°Cとの間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮が熱サイクル1回当たり0.01%以下であることを特徴とする多孔質焼結体に係るものである。

【0009】

【作用】 本発明者は、900~1100°Cの温度と、室温~600°Cの温度との間で、AサイトにCa又はSrをドープしたラントンマンガナイトからなる多孔質焼結体に対して加熱-冷却サイクルをかけ、その安定性を試験してみた。この結果、上記の多孔質焼結体が熱サイクル1回当

り 0.01 ~0.1 %程度収縮することが判明した。しかも、この熱サイクルによる収縮は、100 回の熱サイクルをかけても収束せず、100 回の熱サイクルで数%にも及ぶことが判明した。このように空気極が収縮すると、単電池の他の構成材料との間でクラックが発生し、単電池の破壊の原因となる。

【0010】この機構は、現在のところ不明である。しかし、熱サイクルに伴って、大気中の 800°C 以上の温度域で酸素が結晶中に出入りし、この出入りに伴って結晶格子が歪み、金属原子の物質移動が促進されているものと推測される。また、多孔質焼結体の熱サイクルに伴なう寸法収縮量は、焼結体を構成する結晶粒径、熱サイクル時の昇降温速度、雰囲気中の酸素分圧によって、若干異なってくる。即ち、結晶粒径が小さいほど、昇降温速度が小さいほど、雰囲気中の酸素分圧が高いほど、多孔質焼結体の寸法収縮が大きいことが判った。

【0011】上記の知見に基づき、本発明者は更に検討を進め、A サイトにおける Ca 又は Sr のドープ量を特定の値にすることで、多孔質焼結体の寸法収縮をほぼ抑制することに成功した。

【0012】具体的には、カルシウムの置換量を A サイトの 25% 以上、35% 以下に特定すると、室温と 1000°C との間の熱サイクルによって生ずる寸法収縮を熱サイクル 1 回当たり 0.01 % 以下に抑えうることが判明した。また、ストロンチウムをドープした場合には、ストロンチウムの置換量を 20% 以上に特定すると、同様の効果が得られることも明らかになった。

【0013】更に、カルシウムの置換量を A サイトの 30% 以上にすると、熱サイクルによる寸法収縮がほとんど見られなくなった。また、ここで、カルシウムの置換量が 35% を超えると、多孔質焼結体の熱膨張係数が増大した。これは、ジルコニア固体電解質との熱膨張率の不整合を招く。

【0014】「寸法収縮が熱サイクル 1 回当たり 0.01 % 以下である」とは、多孔質焼結体を焼結させた後、最初の熱サイクルから 10 回目の熱サイクルまでの各寸法収縮の平均値を指すものとする。

【0015】本発明におけるランタンマンガナイトの化学組成は、B サイトにマンガン以外の置換原子を含んでいてよく、含んでいなくとも良い。B サイトにマンガン以外の置換原子を含んでいる場合は、この置換原子として、鉄、クロム、チタン、コバルト、マグネシウム、亜鉛、銅、アルミニウム及びニッケルからなる群より選択することができる。また、この置換量は、B サイトの 10% 以下とすることが好ましい。また、不可避的不純物の存在も許容される。

【0016】本発明の多孔質焼結体は、特に、熱サイクルに対して安定な高温電極材料として好ましく使用できる。こうした高温電極材料としては、核融合炉、MHD

発電等における電極材料がある。また、本発明の多孔質焼結体は、SOFC 用の空気極材料として、特に好適に使用できる。更に、自己支持型の空気極基体の材料として用いることが好ましい。こうした空気極基体は、単電池の母材として用いられるものであり、空気極基体上に、固体電解質膜、燃料電極膜、インター コネクター、セパレータなどの各構成部分が積層される。この際、空気極基体の形状は、両端が開口した円筒形状、一端が開口し、他端が閉塞された有底円筒形状、平板形状などであつてよい。このうち、上記したいずれかの円筒形状のものが、熱応力がかかりにくく、ガスシールが容易なので、好ましい。

【0017】多孔質焼結体の気孔率は、5 ~40% とすることが好ましい。また、これを SOFC 用の空気極材料として用いる場合には、更に気孔率を 15 ~40% とすることが好ましく、25 ~35% とすると一層好ましい。この場合は、空気極の気孔率を 15% 以上とすることで、ガス拡散抵抗を小さくし、気孔率を 40% 以下とすることで、ある程度の強度も確保することができる。

【0018】

【実施例】

（実験 1）

（実験用試料の製造）出発原料として、 La_2O_3 、 Mn_{304} 、 CaCO_3 、 SrCO_3 の各粉末を使用した。表 1 に示す組成比率となるように、各例について、所定量の出発原料を秤量し、混合した。この混合粉末を、コールドアイソスタティックプレス法により、1 tf/cm^2 の圧力で成形し、成形体を作製した。この成形体を、大気中、1550°C で 10 時間熱処理し、表 1 に示す組成のランタンマンガナイトを合成した。

【0019】この合成体をボールミルにて粉碎し、平均粒径が約 4 μm のランタンマンガナイト粉末を作製した。次に、このランタンマンガナイト粉末に有機バインダーとしてポリビニルアルコールを分散させ、一軸プレス法にて角板を成形した。この成形体を大気中 1450°C で 5 時間焼成して焼結体を得、この焼結体から、縦 3 mm、横 4 mm、長さ 40 mm の角棒を切り出し、実験用試料とした。

【0020】（測定）まず、各試料の気孔率を水置換法にて測定した。この結果は表 1 に示す。次に、各試料を大気中にて 200°C / 時間で 600°C まで昇温し、その後 600°C と 1000°C との間で 200°C / 時間の昇降温速度にて、10 回、20 回、40 回又は 100 回熱サイクルをかけて、室温に降温した。この際、各熱サイクルにおいて、600°C と 1000°C では各々 30 分間一定温度を保持した。その後、マイクロメータを用いて寸法測定を行い、熱サイクル前後の寸法収縮率を計算した。結果を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

| 試料 | 組成 | 気孔率 (%) | 寸法収縮率(%) | | | |
|----|--|------------|----------|------|------|------|
| | | | 10回 | 20回 | 40回 | 100回 |
| 1 | La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃ | 26.4 | 0.25 | — | — | — |
| 2 | La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ | 19.8 | 0.09 | 0.14 | 0.25 | 0.51 |
| 3 | La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ | 34.1 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 4 | La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃ | 37.0 | 0.15 | — | — | — |
| 5 | La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | 28.5 | 0.29 | 0.56 | 1.10 | 2.42 |
| 6 | La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃ | 21.3 | 0.10 | 0.16 | 0.28 | 0.59 |
| 7 | La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ | 40.9 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |

【0022】表1から解るように、本発明の実施例に係る試料2, 3, 6, 7において、焼成後の初期10回の寸法収縮率の1回当たりの平均値が0.01%以下になる。この値は、試料1では0.025%、試料4では0.015%、試料5では0.029%に達する。また、比較例に係る試料5を見ると、熱サイクルが20回目、40回目、100回目においても、寸法収縮はほぼ熱サイクルの回数に比例する割合で大きくなっている。熱サイクルの回数を多くしても、寸法収縮量は未だ収束しない。なお、本発明の実施例に係る試料2, 6においても、寸法収縮量の絶対値自体は小さいが、熱サイクルの回数を100回にしても未だ寸法収縮量が収束しないことが解る。

【0023】また、本発明者は、表1の試料1において、室温から1000°Cまで温度を上昇及び下降させて熱膨脹計によって寸法変化を測定した。この結果、寸法の収縮現象は、温度下降時の900°C~800°Cの温度範囲で起こっていることを突き止めた。従って、この温度範囲で、酸素原子の吸収や金属原子の移動が生じているものと推定される。また、本実験の条件である600°Cと1000°Cの間での熱サイクルによる結果は、室温と1000°Cとの間の熱サイクルによる結果と同じになる。

【0024】また、試料5を、大気中1000°Cで10時間保持し、室温へと降温した後、加熱前と加熱後との寸法変化率を測定したところ、0.03%の収縮を示した。一方、表1を見ると、焼成後の10回の熱サイクルについて、熱サイクル1回当たりの寸法収縮率は0.029%であった。従って、0.03%の収縮は、熱サイクル1回分の寸法収縮量にほぼ相当する。この結果から、上記した0.03%の寸法収縮は、1000°Cで10時間保持している間に生じたのではなく、1000°Cから室温へと下降した降温過程の間に生じたものである。言い換えると、多孔質焼結体の上記熱サイクルによる収縮現象は、高温で多孔質焼結体を保

持したことによる焼結の進行とは、全く別の機構によって生じている。

【0025】また、本発明者は、表1の試料5, 7について、熱膨脹計を用いて、900°Cと1000°Cとの間での平均熱膨脹率を、昇温時及び降温時について測定した。この結果、900°Cと1000°Cとの間で、試料5については熱膨脹係数が約4%変化した。試料7においては、この変化が1%以下であった。

【0026】(実験2)出発原料として、La₂O₃, Mn₃O₄, CaCO₃の各粉末を使用した。これらを、表2の試料8~11に示す組成比率となるように、各例について、所定量の出発原料を秤量し、混合した。この混合粉末を、コールドアイソスタティックプレス法により、1tf/cm²の圧力で成形し、成形体を作製した。この成形体を、大気中、1400°Cで10時間熱処理し、表2に示す組成のランタンマンガナイトを合成した。

【0027】この合成体をポールミルにて粉碎し、平均粒径が約3~6μmのランタンマンガナイト粉末を作製した。次に、このランタンマンガナイト粉末に有機バインダーとしてポリビニルアルコールを分散させ、一軸プレス法にて角板を成形した。この成形体を大気中1250~1600°Cで5時間焼成して焼結体を得、この焼結体から、縦3mm、横4mm、長さ40mmの角棒を切り出し、表2の試料8~11とした。

【0028】表2に示す試料8~11について、実験1と同様にして、開気孔率と、熱サイクルによる寸法収縮を測定した。ただし、熱サイクルの回数を10回とした。この測定結果を表2に示す。表1に示した試料5, 6, 7の組成、気孔率、寸法収縮率も、表2に再録した。

【0029】

【表2】

| 試料 | 組成 | 気孔率(%) | 寸法収縮率(%/10回) |
|----|-----------------------------|--------|--------------|
| 8 | $La_{0.725}Ca_{0.275}MnO_3$ | 37.5 | 0.03 |
| 9 | $La_{0.675}Ca_{0.325}MnO_3$ | 24.9 | 0.00 |
| 10 | $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ | 34.0 | 0.01 |
| 11 | $La_{0.8}Ca_{0.4}MnO_3$ | 5.1 | 0.00 |
| 5 | $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ | 28.5 | 0.29 |
| 6 | $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ | 21.3 | 0.10 |
| 7 | $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ | 40.9 | 0.00 |

【0030】表2において、カルシウムの置換量が20%である試料6では、前述したように、熱サイクル1回当たりの寸法収縮率が0.029%に達する。試料6では、カルシウムの置換量が25%であるが、上記寸法収縮率は0.01%となる。カルシウムの置換量が27.5%になると(試料8)、熱サイクル1回当たりの寸法収縮率が0.003%となる。カルシウムの置換量が30%、32.5%、35%、40%では、ほぼ寸法収縮が見られなくなる。

【0031】従って、上記熱サイクルに伴う寸法収縮を抑えるという点からは、カルシウムの置換量を27.5%以上とすると好ましく、30%以上とすると一層好ま

しい。ただし、カルシウムの置換量が40%になると(比較例、試料11)、非常に焼結し易くなり、他の試料と同等の温度で焼成したのにも係わらず、気孔率が著しく小さくなつた。これは、耐熱安定性が低いことを意味し、1000°Cもの高温環境で運転するSOF Cの空気極材料としては不適当である。

【0032】(実験3)また、表2に示す試料5、6、7、8、9について、40°Cから1000°Cの間の熱膨張係数を測定した。この測定結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

| 試料 | 組成 | 熱膨張係数($\times 10^{-6}/K$) |
|----|-----------------------------|-----------------------------|
| 5 | $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ | 10.9 |
| 6 | $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ | 11.2 |
| 8 | $La_{0.725}Ca_{0.275}MnO_3$ | 11.3 |
| 7 | $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ | 11.4 |
| 9 | $La_{0.675}Ca_{0.325}MnO_3$ | 11.5 |

【0034】表3から解るように、カルシウムの置換量を増加させると、多孔質焼結体の熱膨張係数は増加する傾向にある。現在のところ、SOF Cの固体電解質材料としてはジレコニアが有望視されており、この熱膨張係数が $10.5 \times 10^{-6}/K$ 程度である。従って、SOF Cの固体電解質と空気極との熱膨張を整合させるという点からは、カルシウムの置換量を少なくする方がよく、特に25~30%とすることが好ましい。

【0035】(実験4)出発原料として、 La_2O_3 、 Mn_3O_4 、 $SrCO_3$ の各粉末を使用した。表4に示す組成比率となるように、各例について、所定量の出発原料を秤量し、混合した。この混合粉末を、コールドアイソステ

40 ットプレス法により、1tf/cm²の圧力で形成し、成形体を作製した。この成形体を、大気中、1550°Cで12時間熱処理し、表4に示す組成のランタンマンガナイトを合成した。

【0036】この合成体をポールミルにて粉碎し、平均粒径が4~6μmのランタンマンガナイト粉末を作製した。次に、このランタンマンガナイト粉末に有機バインダーとしてポリビニルアルコールを分散させ、一軸プレス法にて角板を成形した。この成形体を大気中1400~1600°Cで5時間焼成して焼結体を得、この焼結体から、縦3mm、横4mm、長さ40mmの角棒を切り出し、実験用試料とした。

【0037】そして、表4に示す各試料について、実験1と同様にして、気孔率と、熱サイクルを10回かけたときの寸法収縮率を測定した。この結果を表4に示す。また、図1には、Aサイトにおけるストロンチウムの置

換量（%）と、熱サイクル1回当たりの収縮量（%）との関係を示す。

【0038】

【表4】

| 試料 | 組成 | 気孔率（%） | 寸法収縮率（%/10回） |
|----|--|--------|--------------|
| 12 | $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ | 39.9 | 0.10 |
| 13 | $\text{La}_{0.75} \text{Sr}_{0.25} \text{MnO}_3$ | 37.5 | 0.02 |
| 14 | $\text{La}_{0.7} \text{Sr}_{0.3} \text{MnO}_3$ | 38.9 | 0.00 |
| 15 | $\text{La}_{0.65} \text{Sr}_{0.35} \text{MnO}_3$ | 32.1 | 0.01 |

【0039】上記の結果から解るように、ストロンチウムの置換量が20%以上の範囲で、多孔質焼結体の上記熱サイクル1回当たりの収縮が0.01%以下となる。特に、25%～35%の範囲で上記収縮が小さい。

【0040】特に、ストロンチウムの置換量を27.5～32.5%とすると、上記収縮がほぼ零となる。ただし、SOFCのジルコニア固体電解質との熱膨張率との整合性を保つためには、ストロンチウムの置換量を35%以下とすることが好ましく、30%以下とすると更に好ましい。

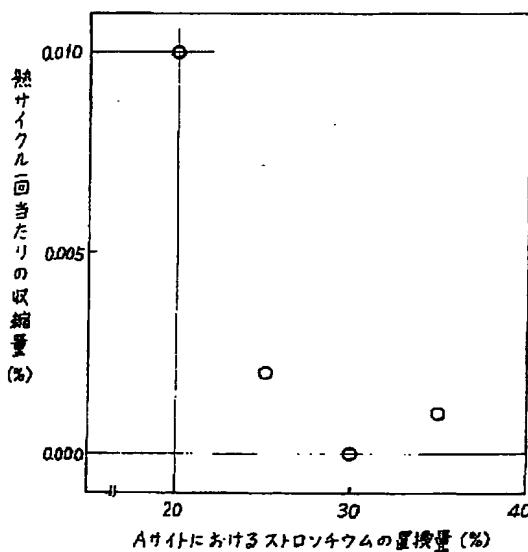
【0041】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、Aサイトにおけるカルシウム又はストロンチウムのドープ量を特定の値にすることで、熱サイクルに対する多孔質焼結体の寸法収縮を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】多孔質焼結体の熱サイクル1回当たりの収縮量と、Aサイトにおけるストロンチウムの置換量との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉岡 克己
愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目6番地
の2 アーバニア滝子南301号

(72)発明者 伊藤 義弘
愛知県名古屋市緑区ほら貝1丁目30番地
日本ガイシほら貝社宅A棟106号